Énergie Mines et Ressources Canada
Energy, Mines and Resources Canada

CANMET
Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie
Canada Centre for Mineral and Energy Technology

SP86-1F

MÉTHODES D'ANALYSE UTILISÉES AU CANMET POUR LA DÉTERMINATION DES MÉTAUX PRÉCIEUX

P. E. MOLOUGHNEY
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES
CANMET

87-01192/

MÉTHODES D'ANALYSE UTILISÉES AU CANMET POUR LA DÉTERMINATION DES MÉTAUX PRÉCIEUX

P.E. MOLOUGHNEY

LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

SP86-1F

45 pp

Juin 1986

MICROMEDIA

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1986

En vente au Canada par l'entremise des

Librairies associées
et autres libraires

ou par la poste auprès du

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue M 38-15/86-1F
ISBN 0-660-91830-7

au Canada: 10,00 $
à l'étranger: 12,00 $

Prix sujet à changement sans préavis

Tous droits réservés. On ne peut reproduire aucune partie du présent ouvrage, sous quelque forme ou par quelque procédé que ce soit (électronique, mécanique, photographie) ni en faire un enregistrement sur support magnétique ou autre pour fins de dépistage ou de diffusion sans autorisation écrite préalable des Services d'édition. Centre d'édition du gouvernement du Canada, Ottawa, Canada K1A 0S9.

MÉTHODES D'ANALYSE UTILISÉES AU CANMET POUR LA DÉTERMINATION DES MÉTAUX PRÉCIEUX

P.E. Moloughney

PRÉFACE

Il existe depuis un grand nombre d'années au CANMET (Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie, autrefois Direction des Mines) une section spéciale d'analyse connue sous le nom de Laboratoire d'analyse pyrognostique, et chargée du dosage de l'or, de l'argent et des métaux du groupe de platine dans divers produits.

Jusqu'à la fin des années 1950, le laboratoire se contentait surtout d'analyser l'or et l'argent par le procédé classique de coupellation et d'extraction par le plomb. Toutefois, à la fin des années 1960 et 1970, l'introduction de la spectrophotométrie d'absorption atomique et la mise au point des procédés d'analyse pyrognostique consistant à recueillir avec de l'étain les métaux du groupe du platine ont permis une expansion notable des laboratoires. En même temps, la diversité des produits soumis à l'analyse a aussi grandement augmenté.

Les textes relatifs aux analyses pyrognostiques, dans lesquels sont décrits les procédés traditionnels d'analyse, et qui ont été publiés il y a plusieurs dizaines d'années, se trouvent souvent encore dans les bibliothèques techniques; malheureusement, il est maintenant difficile de les acheter. Dans la documentation accessible au public, on trouve une description des méthodes et schémas d'analyse plus récemment mis au point; toutefois, on n'a jamais pu trouver dans un format pratique un recueil de ces méthodes et en même temps des divers procédés d'analyse.

Depuis quelques années, le CANMET reçoit de nombreuses demandes du secteur public à propos de méthodes d'analyse détaillées. Ces demandes indiquent un renouvellement d'intérêt au Canada pour l'exploration des minerais d'or et d'argent et pour la production de ces métaux, et aussi les difficultés à obtenir un manuel pratique d'analyse des métaux précieux.

Par conséquent, pour répondre à ce besoin, on a réuni dans le présent manuel les détails pratiques des diverses méthodes d'analyse utilisées par les laboratoires du CANMET. Ce manuel permettra aussi au CANMET de former sur place son personnel, et évitera qu'on ne perde de l'information sur l'emploi des divers procédés, à mesure que passera le temps.

Ce manuel est seulement destiné à guider l'analyste; il ne peut se substituer à l'expérience acquise en analyse pyrognostique au cours d'années de travaux

de laboratoire. Toute personne inexpérimentée utilisant ce guide doit aussi rechercher les conseils d'un analyste compétent. En outre, le CANMET analyse une très vaste gamme de produits, et ce manuel ne peut traiter de toutes les applications possibles ou de toutes les difficultés éventuelles.

Ce manuel décrit essentiellement les méthodes de détermination de l'or et de l'argent dans les minerais et les produits métallurgiques, par la méthode classique d'extraction en présence de plomb; il traite aussi d'une extension de la méthode d'analyse de l'or et de l'argent, permettant de doser en même temps le platine et le palladium. On y trouve de plus la description d'une méthode non pyrognostique de détermination de l'or dans les solutions cyanurées, par extraction avec le solvant méthylisobutylcétone.

Certaines des méthodes présentées dans le manuel ont été appliquées à divers produits de référence dont la teneur en métaux précieux a été certifiée. Les résultats obtenus sont indiqués en annexe; ils montrent l'applicabilité des méthodes dans des cas particuliers, et indiquent la précision et l'exactitude auxquels on peut s'attendre.

Le CANMET a mis au point une méthode analytique de détermination de l'or et des métaux du groupe du platine. Celle-ci consiste à effectuer une concentration préliminaire des métaux précieux par coupellation en présence d'étain, puis à soumettre au traitement chimique le bouton ainsi obtenu. Elle a été décrite en partie dans le rapport de recherche R 154 de la Direction des Mines publié en 1965, et par conséquent ne figure pas dans ce manuel.

ASSAY METHODS USED IN CANMET FOR THE DETERMINATION OF THE PRECIOUS METALS

P.E. Moloughney

PREFACE

A special analytical unit known as the Fire Assay Laboratory has existed for many years in CANMET (Canada Centre for Mineral and Energy Technology, formerly Mines Branch) for the determination of gold, silver and the platinum group metals in diverse products.

Until the late 1950's the laboratory was limited mainly to the determination of gold and silver by the classical lead collection-cupellation assay procedure. However, in the late 1960's and 1970's, the advent of atomic-absorption spectrophotometry and the analytical development of the tin-collection scheme of fire assay for the platinum group metals led to an appreciable expansion of the laboratory capabilities. At the same time the diversity of materials submitted for analysis also expanded greatly.

Fire assay texts discussing the traditional assay procedures published several decades ago are often still held in technical libraries; unfortunately, such texts are now difficult to obtain commercially. More recently-developed analytical methods and schemes of analysis appear in the open literature; however, a collection of these methods together with the various assay procedures have never been made available in a convenient format.

In recent years, CANMET has received numerous requests from the public sector for detailed assay methods. These requests reflect a renewed active interest in Canada in gold and silver exploration and production, and arise because of the difficulties experienced in obtaining a working manual for precious metal analysis.

Therefore, to meet this need, the practical working details of the various assay methods used in CANMET laboratories have been collected in this manual. The manual will also be of use within CANMET for training personnel, and assuring that procedural details of the various methods are not lost with the passage of time.

This manual is intended only as a procedural guide to the analyst; it is not a replacement for years of laboratory experience in fire-assaying. Guidance by an experienced analyst is essential when the manual is used by untrained personnel. Moreover, an extremely diverse range of materials is analyzed in

CANMET, and this manual does not attempt to cover every application or difficulty that could arise.

The manual primarily contains methods for the determination of gold and silver in ores and metallurgical products by classical lead collection, but also includes the expansion of a gold-silver assay method to include platinum and palladium. In addition, a non fire-assay method is described for the determination of gold in cyanide solutions by solvent-extraction with methyl-isobutyl ketone.

Some of the methods described in the manual have been applied to various reference materials certified for precious metals. The results obtained appear in the Appendix and show the suitability of the methods for specific applications, and indicate the precision and accuracy to be expected.

An analytical scheme for the determination of the platinum group metals and gold has been developed in CANMET. It is based on a pre-concentration of the precious metals by fire assay using tin as a collector, followed by chemical treatment of the resultant button. This scheme is partly described in Mines Branch Research Report R 154 published in 1965, and consequently is not included in the present manual.

REMERCIEMENTS

L'auteur désire exprimer ses remerciements à J.C. Hole, chef de la Section des minerais et des essais pyrognostiques (Laboratoire de chimie) de son assistance et de ses conseils techniques durant la préparation de ce manuel.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
PRÉFACE	i
PREFACE	iii
REMERCIEMENTS	v
INFORMATION PRÉLIMINAIRE	1
Brève description de l'analyse pyrognostique	1
Fusion dans un creuset	2
Coupellation	2
Séparation	2
Traitement préalable de l'échantillon	2
Quartation	2
Traitement des boutons impurs	3
Appareils	3
Réactifs	4
Unités employées pour l'analyse	5
Dimension de l'échantillons à analyser	6
Traitement préalable des échantillons	6
Grillage des sulfures et arséniures	6
Lixiviation de la matte de cuivre et de nickel	7
Fusion de la chromite	7
Fusion avec du nitre pour l'analyse de la galène	7
Fondant pour l'analyse	8
Fondant prémélangé	8
Fondant pour faciliter la fusion dans un creuset	8
Détail des procédés	8
Fusion dans un creuset aux fins de l'analyse	8
Traitement des boutons de plomb impurs	9
MÉTHODE PYROGNOSTIQUE CLASSIQUE DE DÉTERMINATION DE L'OR ET DE L'ARGENT	10
Appareils et réactifs	10
Procédé	10
Application à d'autres produits	10
Amalgame d'or	10
Lingots d'or	11
L'or dans les galons d'uniformes militaires	11
Analyse des solutions	11
Bibliographie	12
MÉTHODE SIMPLIFIÉE D'ANALYSE PYROGNOSTIQUE ET D'ABSORPTION ATOMIQUE DE DOSAGE DE L'OR ET DE L'ARGENT	14
Interférences	14
Appareils	14
Réactifs	14
Préparation des courbes d'étalonnage pour la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	15

Courbe de l'argent 15
Courbe de l'or 15
Procédé 16
Dosage de l'argent 16
Dosage de l'or 17
Application aux solutions cyanurées avec la méthode de précipitation avec le zinc et le plomb 18
Bibliographie 19

MÉTHODE COMBINÉE DE DOSAGE PYROGNOSTIQUE ET CHIMIQUE PAR VOIE HUMIDE DU PALLADIUM, DU PLATINE, DE L'OR ET DE L'ARGENT 20
Interférences 20
Appareil 20
Réactifs 20
Préparation des courbes d'étalonnage pour le spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) 22
Courbes de l'or et de l'argent 22
Courbe du palladium 22
Solutions d'étalonnage du platine 22
Procédé 23
Dosage de l'argent 23
Dosage de l'or, du palladium et du platine 23
Application aux alliages de métaux précieux 25
Alliages dentaires 25
Autres alliages 26
Bibliographie 26
DOSAGE DE L'OR DANS LES SOLUTIONS CYANURÉES AU MOYEN DE L'EXTRACTION PAR UN SOLVANT ET DE LA SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE 27
Extraction de l'or au moyen de méthylisobutylcétone 27
Appareil 27
Réactifs 28
Solution normale d'or 28
Préparation de solutions d'étalonnage 28
Procédé 29
Extraction directe de l'or à partir de solutions cyanurées 29
Procédé d'évaporation d'une solution cyanurée d'or (solutions stériles) 29
Bibliographie 30
Annexe 31
Exactitude et précision 33
Bibliographie 35

FIGURES

1. Schéma du procédé d'analyse pyrognostique classique 1
2. Schéma du dosage d'Ag, Au, Pd, Pt 21

TABLEAUX

A-1. Application de la méthode d'analyse pyrognostique et de spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à des produits de référence certifiés 34
A-2. Application de la méthode d'analyse pyrognostique et d'analyse chimique par voie humide à des produits de référence certifiés 34

INFORMATION PRÉLIMINAIRE

BRÈVE DESCRIPTION DE L'ANALYSE PYROGNOSTIQUE

Les méthodes décrites dans le présent manuel concernent la séparation des métaux précieux de la matrice de l'échantillon, par un procédé pyrognostique de fusion et de coupellation en présence de plomb. Ceci représente la méthode classique, élaborée et affinée au cours des années, que l'on trouve dans la documentation d'autrefois sur l'analyse des métaux précieux.

L'analyse pyrognostique comporte essentiellement trois parties: la fusion dans un creuset, la coupellation et la séparation. En outre, d'autres étapes importantes associées à la méthode classique sont le traitement préalable de l'échantillon, la quartation et le traitement des boutons impurs de plomb. On décrit ces étapes ci-dessous ainsi que les détails des procédés applicables à chacune d'elles.

La figure 1 présente de façon schématique le procédé pyrognostique de dosage de l'or et de l'argent contenus dans un échantillon pulvérisé.

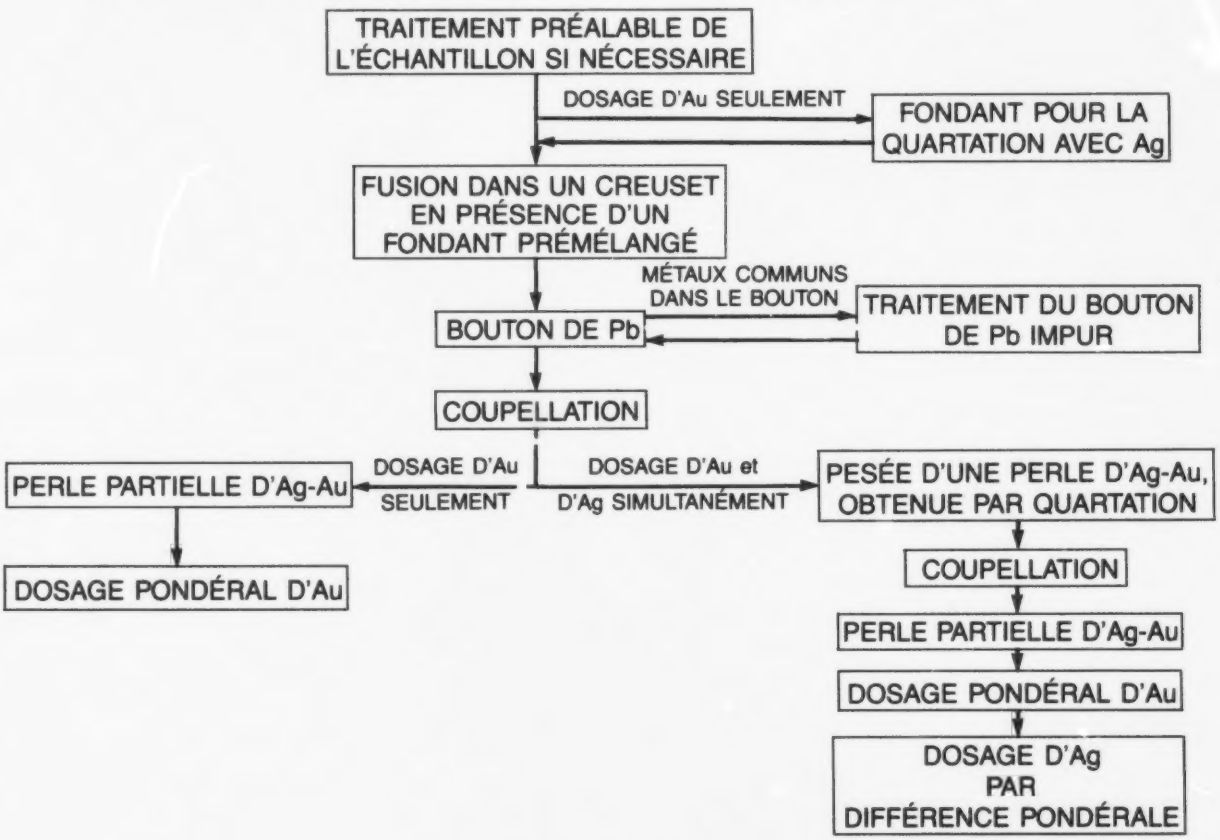

Fig. 1. SCHÉMA DU PROCÉDÉ D'ANALYSE PYROGNOSTIQUE CLASSIQUE

Fusion dans un creuset

Lors de la fusion dans un creuset, on mélange un échantillon avec diverses quantités de fondant et de litharge (PbO); le mélange résultant est versé dans un creuset en argile réfractaire et chauffé dans le four expérimental. Pendant la fusion, apparaît un système à deux phases analogue au système classique d'extraction par un solvant aqueux. Le fondant oxyde les impuretés contenues dans l'échantillon et forme un laitier vitreux; la litharge est partiellement réduite en fines particules de plomb métallique qui absorbent les métaux précieux en traversant le mélange en fusion; un bouton de plomb se sépare de la phase du laitier. On détermine la taille de ce bouton en contrôlant les réactions d'oxydation et réduction.

Coupellation

On place dans une coupelle de magnésie le bouton de plomb provenant de la fusion dans un creuset et contenant les métaux précieux; on le chauffe dans le four expérimental. Le plomb est alors oxydé, et l'oxyde de plomb absorbé par la coupelle. On pèse la perle ainsi formée et contenant de l'or et de l'argent, pour obtenir la teneur totale en métaux précieux de l'échantillon soumis à l'analyse. Si nécessaire, on soumet ensuite la perle à la quartation en ajoutant de l'argent, et l'on effectue une nouvelle coupellation (voyez "quartation" ci-dessous).

Séparation

On traite avec de l'acide nitrique la perle d'argent et d'or obtenue par quartation et soumise à la seconde étape de coupellation pour dissoudre et retirer l'argent, et l'on pèse l'or restant. On détermine le poids d'argent par différence.

Traitement préalable de l'échantillon

On doit parfois soumettre certains types de produits échantillonnés à un traitement préalable avant de les fondre dans un creuset, de façon à éliminer des constituants minéraux ou à les convertir en un produit ne causant pas de problèmes pendant l'étape de fusion. Le soufre est converti en sulfates, ou bien en oxydes volatils, de même que l'arsenic. On traite préalablement la chromite en la grillant avec du péroxyde de soude, qui convertit le chrome en un produit se mêlant au laitier pendant la fusion dans le creuset.

Quartation

Pour assurer la séparation intégrale d'une perle expérimentale d'argent et d'or sans fragmentation de l'or, on doit ajuster le rapport argent/or de la perle, en effectuant la quartation avec addition d'argent. Habituellement, on a besoin au total d'au moins quatre à cinq fois plus d'argent que d'or, pour empêcher la fragmentation de l'or (excepté quand on doit extraire de grandes quantités d'or, comme pour l'analyse des lingots dans laquelle un rapport 2:1-3:1 est satisfaisant).

Si l'on doit seulement doser l'or, on ajoute de l'argent à la charge à analyser, avant la fusion dans le creuset. Si l'on doit doser à la fois l'or et l'argent, on ajoute de l'argent après avoir pesé une perle obtenue par coupellation; on enveloppe la perle et l'argent ajouté dans une feuille de plomb et l'on effectue une nouvelle coupellation.

Lorsqu'on doit doser l'or et que l'on ne connaît pas les concentrations possibles d'or et d'argent, on ajoute à la charge à analyser une quantité arbitraire allant jusqu'à 10 mg d'argent sous forme de nitrate d'argent ou de feuille d'argent, avant d'effectuer la fusion dans un creuset.

Traitement des boutons de plomb impurs

Les boutons de plomb provenant de la fusion dans un creuset peuvent être contaminés par de fortes quantités de métaux communs; on les purifie soit par scorification, soit par "immersion" dans un laitier de litharge de type basique.

La scorification consiste à chauffer le bouton de plomb avec addition de plomb, dans une capsule scorificatoire ouverte, et à verser le mélange en fusion de façon à séparer le bouton de plomb du laitier contenant les impuretés. On peut répéter ce traitement si nécessaire.

L'immersion dans la litharge exige une seconde étape de fusion dans un creuset, pendant laquelle le bouton de plomb est fondu en présence du laitier de litharge basique. On verse le produit en fusion et l'on sépare le bouton comme habituellement.

APPAREILS

On ne décrit ici que le matériel de laboratoire nécessaire aux opérations de routine pratiquées par le Laboratoire d'analyse pyrognostique. On donnera des détails de la préparation et de l'emploi d'appareils spéciaux dans les méthodes exigeant leur emploi.

- Four expérimental. Four Globar de 15 kW, équipé d'un thermocouple et d'un thermostat appropriés réglant les températures de fonctionnement entre 750 et 1 250°C.
- Creusets pour l'analyse. "Type 30 grammes"
- Scorificatoires. 7,5 cm de diamètre.
- Capsules de grillage. 11 cm de diamètre.
- Capsules d'évaporation. Porcelaine Coors, taille n° 7.
- Capsules de recuit. Porcelaine Coors de 20 mL.
- Coupelles. En magnésie Mabor, de 3,8 cm de diamètre, pouvant contenir approximativement 45 g de plomb.

- Microbalance. Sensibilité 0,003 mg, capacité totale 225 mg; utilisée pour peser les perles d'or et d'argent.

- Balance de pesée de la pulpe. Sensibilité 0,1 g, capacité totale 800 g; employée pour peser les réactifs employés comme fondants, et les grosses portions d'échantillons, pour le dosage des minerais et des produits moins fortement minéralisés.

- Balance analytique. Sensibilité 0,1 mg, capacité totale 200 g; utilisée pour peser les échantillons riches en métaux précieux, quand seulement de petites quantités de produit sont disponibles pour l'analyse.

RÉACTIFS

On ne décrit ici que les réactifs de laboratoire nécessaires aux opérations de routine pratiquées par le Laboratoire d'analyse pyrognostique. On donnera des détails de la préparation et de l'emploi de réactifs spéciaux dans les méthodes exigeant leur emploi.

- Solution de partage. Solutions à 25 % et 50 % vol/vol d'acide nitrique dans de l'eau distillée.

- Plomb poudre. Exempt d'argent et d'or.

- Feuille de plomb. Exempte d'argent et d'or.

- Plaques à godets en plomb. 50 mL.

- Fondants pour l'analyse. Carbonate de soude de qualité technique, verre au borax, silice, litharge et farine. La litharge doit être de la plus grande pureté possible, et exempte d'or et d'argent.

Solution normale d'argent

Préparez une solution normale d'argent 100 µg/mL et 10 µg/mL dans de l'acide nitrique à 10 % vol/vol, dissolvez 0,10 g de feuille d'argent pur dans 200 mL d'acide nitrique à 50 %, et diluez jusqu'à 1 L avec de l'eau distillée. Préparez une solution à 10 µg/mL dans de l'acide nitrique à 10 % vol/vol, en diluant 10 mL de cette solution mère et 9 mL d'acide nitrique concentré jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée.

Solution normale d'or

Pour préparer une solution normale d'or à 100 µg/mL et 20 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 % vol/vol, dissolvez 0,10 g d'or spongieux Johnson-Matthey "Specpure" dans 25 mL d'eau régale; ajoutez 50 mg de chlorure de sodium à la solution, pour empêcher la formation d'or élémentaire durant l'évaporation, et faites évaporer lentement la solution jusqu'à obtenir un produit presque sec. Dissolvez les sels dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, et laissez encore évaporer jusqu'à obtenir un produit sec. Rajoutez de l'acide chlorhydrique, et laissez encore évaporer, jusqu'à enlever la

majeure partie de l'acide nitrique. Dissolvez les sels dans 200 mL d'acide chlorhydrique à 50 % vol/vol, et diluez jusqu'à 1 L avec de l'eau distillée. Préparez une solution à 20 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 % vol/vol, en diluant 20 mL de cette solution mère et 8 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée.

Solutions normales de palladium et de platine

Pour préparer des solutions normales de palladium et de platine, à 100 µg/mL et 20 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 % vol/vol, préparez séparément des solutions de palladium et de platine, de la même façon que la solution d'or décrite plus haut, en employant de l'or spongieux Johnson-Matthey "Specpure".

UNITÉS EMPLOYÉS POUR L'ANALYSE

Au Canada, aux États-Unis et en Afrique du Sud, les résultats des dosages sont traditionnellement exprimés en onces troy de métaux précieux par tonne courte (2 000 livres avoir-du-poids) de minerai. On emploie un système de mesure "tonne d'essai", pour peser la portion de l'échantillon. La masse correspondant à 1 tonne d'essai est 29,1667 mg; elle est équivalente au nombre d'onces troy dans une tonne courte. Par conséquent, la concentration de métal précieux correspondant à 1 mg par tonne d'essai est équivalente à 1 once troy par tonne courte.

Dans le système SI, on exprime les concentrations de métaux précieux en parties par million (ppm) ou en leur équivalent exact, c'est-à-dire en microgrammes par gramme (µg/g). La relation entre les deux systèmes est la suivante: 1 once troy par tonne correspond à 34,3 µg/g.

En Australie et en Angleterre, on exprime parfois les concentrations de métaux précieux en pennyweights par tonne.

On rencontre parfois le poids de métal précieux exprimé en grains dans des descriptions de monnaies et bijoux.

Dans le monde entier, on exprime les concentrations d'or et d'argent dans les lingots par le titre en millièmes ou en parties par mille. Par exemple, l'argent sterling, qui contient 92,5 % d'argent, a pour titre 925.

On indique le titre des bijoux en or en carats ou en vingt-quatrièmes. Par exemple, de l'or à 24 Kt est pur, et de l'or à 14 Kt est de l'or à 58,3 % ou de titre 583. On ne doit pas confondre le terme de carat employé pour le titre de l'or avec l'unité de mesure employée pour l'estimation de la valeur des diamants et autres pierres précieuses.

La relation entre les unités est la suivante:

1 tonne d'essai	= 29,1667 grammes (g)
1 once troy par tonne	= 34,3 µg/g
1 once troy	= 31,1 g
	= 20 pennyweights (dwt)
	= 480 grains

DIMENSION DE L'ÉCHANTILLON À ANALYSER

Habituellement, l'analyste connaît déjà la gamme des concentrations de métaux précieux et métaux communs que devrait contenir le produit à titrer, et peut choisir en conséquence le poids d'échantillon désiré. Plus l'échantillon prélevé est important, mieux il représente le produit d'origine. Ainsi, dans le cas de matériaux tels que des minerais, des roches ou des sables de placers, qui ont sans doute une basse teneur en métaux précieux, et dont les minéraux sont peut-être irrégulièrement distribués, on doit prélever des échantillons d'une à deux tonnes d'essai aux fins d'analyse. Dans le cas de concentrés métallurgiques ou de produits de haute teneur, on recommande de prélever des échantillons de 1/4 à 1/2 tonne d'essai. Tous les produits à titrer doivent être réduits en particules inférieures à la maille 100-200 avant la pesée de l'échantillon.

TRAITEMENT PRÉALABLE DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons contenant principalement de la silice et des oxydes métalliques n'exigent habituellement aucun traitement préliminaire; on peut les mélanger directement avec le fondant, puis effectuer la fusion. Toutefois, les échantillons riches en sulfures et arséniures exigent un traitement préalable, de même que ceux contenant des quantités appréciables de chrome ou ayant un taux élevé de sulfure de plomb.

Grillage des sulfures et arséniures

Ce procédé, qui consiste à chauffer le produit échantillonné dans un four, est souvent appelé "calcination". Pendant la calcination, les arséniures sont décomposés et l'arsenic s'évapore; de même, les sulfures se décomposent et le soufre s'évapore ou est converti en sulfates. En éliminant ces constituants (lorsqu'ils sont présents) de l'échantillon à analyser, on empêche la formation d'une matte ou de speiss pendant l'étape ultérieure de fonte dans un creuset.

Lorsqu'on ne doit griller que quelques grammes d'un produit, on place l'échantillon pesé sur un lit de silice dans une capsule peu profonde en argile réfractaire, que l'on chauffe pendant environ 1 heure à 750-800°C. On enlève le produit calciné, et on le soumet comme d'habitude à la fusion dans un creuset. Le lit de silice sert à empêcher toute perte du produit de calcination à la surface de la capsule. On doit inclure la silice dans la charge titrée.

Lixiviation de la matte de cuivre et de nickel

En raison du fort taux de cuivre et de nickel de ce sulfure produit par un procédé pyrométallurgique, on doit le lixivier à l'acide avant de le fondre dans un creuset. Cette étape permet d'éliminer l'ensemble des métaux communs, et d'obtenir les métaux précieux sous forme concentrée dans le résidu de lixiviation.

Placez l'échantillon pesant jusqu'à 60 g dans un bécher de 1 500 mL et ajoutez environ 25 g de chlorure d'ammonium et 100-200 mL d'acide chlorhydrique 12 N. Couvrez le bécher et chauffez le contenu jusqu'à ce que cesse le dégagement d'hydrogène sulfuré (au bout d'environ 1 heure).

Diluez l'échantillon avec un volume égal d'eau distillée, et filtrez la solution à travers un papier filtre Whatman 40. Si le poids du résidu de lixiviation semble dépasser 1-3 g, répétez une ou deux fois la lixiviation à l'acide chlorhydrique puis la filtration.

Transportez le résidu final sur le papier filtre d'origine, et lavez à fond le papier filtre et son contenu avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 % vol/vol. Séchez le résidu lavé et le papier filtre à environ 100°C pendant 1 heure, puis effectuez comme d'habitude la fusion dans un creuset.

Fusion de la chromite

Pour l'instant, il n'existe aucun étalon certifié de métal précieux contenant une quantité significative de chromite, et pouvant nous donner les données analytiques nécessaires pour formuler des recommandations sur l'étape du traitement préliminaire. Toutefois, l'expérience que nous avons acquise au CANMET avec ces produits nous a amenés à adopter le procédé suivant pour décomposer la chromite.

Mélangez l'échantillon pulvérisé avec 1,5 fois son poids de peroxyde de soude, placez-le sur un lit de silice de 10 g dans une capsule de grillage, et chauffez-le à 700°C en agitant de façon intermittente pendant environ 1 heure. Laissez refroidir puis broyez dans un mortier le produit fritté et la silice sous-jacente, mélangez avec le fondant pour effectuer la fusion dans le creuset, puis fondez le produit. Ensuite, soustrayez le poids de peroxyde de soude et de silice utilisés, du poids de carbonate de soude et de silice contenus dans la charge de fondant.

Fusion avec du nitre pour l'analyse de la galène

Lorsqu'on doit titrer les métaux précieux dans un échantillon de galène ou de tout autre produit sulfuré contenant des quantités appréciables de plomb, on ne peut effectuer l'étape de grillage susmentionnée pour éliminer les sulfures avant la fonte dans un creuset. En effet, le point de fusion du plomb étant plus bas que la température de calcination, le produit calciné deviendrait visqueux et adhérerait à la capsule de grillage. Donc, au lieu d'effectuer le grillage, on ajoute du nitre (KNO_3) à la charge de fusion, pour oxyder les sulfures.

On ne peut donner de précisions sur la charge de nitre nécessaire, étant donnée la vaste diversité des échantillons que l'on soumet à l'analyse. Le choix du fondant optimal demande une grande expérience analytique; les utilisateurs de ce manuel doivent se référer à la page 16, pour trouver de l'information à ce sujet.

FONDANT POUR L'ANALYSE

Fondant prémélangé

Il est théoriquement possible de calculer la charge idéale pour l'analyse d'un minerai donné, mais l'analyste connaît rarement la composition exacte de ce minerai; même si l'on disposait des résultats d'une analyse détaillée, le temps requis pour calculer la charge ne serait pas justifié. Par conséquent, pour des raisons pratiques et de simplicité, ce laboratoire dispose d'une réserve de fondant prémélangé contenant les ingrédients principaux; seule l'addition de fluorine et de silice est nécessaire pour faciliter la fusion de la plupart des échantillons. La composition du fondant prémélangé est la suivante: litharge (PbO) 63 %, carbonate de soude (Na_2CO_3) 25 %, verre à borax ($Na_2B_4O_7$) 12 %.

Fondant pour faciliter la fusion dans un creuset

Un mélange qui s'est avéré approprié pour la fusion de nombreux produits est le suivant: fondant prémélangé (145 grammes), SiO_2(10-20 g) (suivant le contenu en silice de l'échantillon), fluorine (3-5 g) (la plus grande des deux quantités pour les échantillons riches en oxydes de fer). On ajoute 30 g supplémentaires de PbO à ce fondant dans le cas des échantillons riches en cuivre ou en nickel ou les deux à la fois. On ne peut spécifier les quantités requises de farine et de silice, étant donné qu'elles dépendent de la nature des échantillons. Là encore, l'expérience dicte le choix du fondant approprié.

DÉTAIL DES PROCÉDÉS

Certaines étapes du procédé classique d'analyse pyrognostique de l'or et de l'argent sont communes à un grand nombre des méthodes indiquées dans ce manuel; on les a décrites ci-dessous pour éviter de devoir les répéter par la suite. D'autres étapes du procédé d'analyse sont données en détail si nécessaire.

Fusion dans un creuset aux fins de l'analyse

Mélangez parfaitement jusqu'à la quantité de 1 tonne d'essai d'échantillon pulvérisé (traité préalablement si nécessaire) avec le fondant approprié comme décrit plus haut, et transportez le mélange au complet dans un creuset de 30 g. Placez le creuset dans un four expérimental à 1 050°C, et soumettez le contenu pendant une heure à la fusion, de façon à obtenir un bouton de plomb pesant 30-45 g. À la fin de la période de fusion, versez le mélange très fluide dans un moule conique en acier, et lorsqu'il a refroidi, séparez le bouton du laitier en donnant des coups légers avec un marteau.

Si le bouton de plomb est impur (contient Cu, Ni, Co), continuez avec le traitement décrit dans la section suivante. Autrement, suivez les étapes du procédé approprié décrit ci-dessous.

Traitement des boutons de plomb impurs

Scorification

Augmentez jusqu'à environ 70 g avec du plomb poudre la masse du bouton de plomb obtenu par fusion dans un creuset, puis placez celui-ci dans une capsule de scorification. Laissez la capsule dans le four et chauffez-la à environ 1 000°C, jusqu'à ce que le laitier en fusion couvre complètement le bouton de plomb. Versez le mélange dans un moule conique en acier, laissez refroidir, et séparez le bouton de plomb du laitier en donnant des coups légers avec un marteau. Si le bouton contient encore des impuretés (indiquées par la couleur du laitier dans la scorificatoire), répétez l'opération ci-dessus. Poursuivez l'analyse comme décrit dans la méthode classique.

Imprégnation dans la litharge

Chauffez un mélange contenant 60 g de litharge (PbO) et 6 g de silice dans un creuset de 30 g, à environ 900°C jusqu'à la fusion. À l'aide de pinces, déposez le bouton de plomb dans le mélange en fusion, et gardez la température constante pendant environ 10 minutes. Versez le contenu dans un moule en acier, laissez refroidir, puis séparez le bouton du laitier en donnant des coups légers avec un marteau. Continuez l'analyse telle que décrite dans la méthode classique.

MÉTHODE PYROGNOSTIQUE CLASSIQUE DE DÉTERMINATION DE L'OR ET DE L'ARGENT

On extrait l'or et l'argent de l'échantillon au moyen de plomb, durant la fusion dans un creuset. Par la suite, on effectue la coupellation de ce bouton de plomb pour obtenir une perle d'argent et d'or, qui est soumise à la séparation dans de l'acide nitrique dilué. On détermine directement le poids d'or et d'argent par différence pondérale.

APPAREILS ET RÉACTIFS

Décrits à la page 3.

PROCÉDÉ

Consultez l'information préliminaire donnée dans la section précédente. Lorsque nécessaire, suivez les étapes de préparation des échantillons, de quartation, et de traitement des boutons impurs de plomb lorsqu'approprié, conformément au procédé décrit ci-dessous.

On effectue la fusion de l'échantillon pulvérisé en présence du fondant, comme décrit à la page 9. On transporte le bouton de plomb résultant dans une coupelle préalablement chauffée, et on l'expose à la température d'environ 900°C, pour que toutes les traces d'oxyde de plomb soient absorbées par la coupelle, et qu'il reste une perle d'or et d'argent. On place la perle sur une petite enclume, on la nettoie et on l'aplatit, puis on la pèse et l'on note le poids de l'ensemble des métaux précieux. On transporte la perle dans un plat de partage en porcelain, on ajoute environ 20 mL d'acide nitrique à 25 % vol/vol et l'on chauffe doucement pendant environ 15 minutes, pour que tout l'argent se dissolve. On décante la solution de nitrate d'argent, et on lave le résidu d'or plusieurs fois avec de l'eau distillée et chaude. On sèche sur une plaque chauffante la coupe de partage contenant l'or, puis l'on recuit l'or en chauffant le plat au-dessus de la flamme chaude d'un brûleur pendant environ 2 minutes. On refroidit et l'on pèse le contenu (sous forme d'or pur) au moyen d'une microbalance. On évalue le poids d'argent en calculant la différence par rapport au poids total de la perle initiale.

APPLICATION À D'AUTRES PRODUITS

Amalgame d'or

On transporte le globule d'amalgame d'or et de mercure dans un bécher de 400 mL, on ajoute 100 mL d'acide nitrique à 50 % vol/vol, on recouvre, et l'on chauffe pour dissoudre tout le mercure (et l'argent s'il y en a). On enlève le couvercle, et on lave le produit avec de l'acide nitrique à 10 % vol/vol, on dilue la solution avec un volume égal d'eau, et l'on récupère le résidu d'or en le filtrant à travers un papier filtre Whatman n° 41 (9 cm). On lave plusieurs fois le papier filtre et le bécher avec de l'acide nitrique à 10 % vol/vol, puis l'on transporte le papier contenant l'or dans une scorificatoire, et on le sèche sur une plaque chauffante. On recouvre le tout avec

environ 50 g de plomb poudre, puis on effectue la scorification à environ 1 000°C. On coupelle le bouton de plomb ainsi formé, pour obtenir la perle d'or pur que l'on pèse ensuite.

Lingots d'or

On pèse en double des échantillons de 500 mg de lingot sous forme de copeaux ou d'échantillons prélevés par perçage, et on les transporte soigneusement dans une coupelle scorificatoire, contenant environ 35 g de plomb poudre. On effectue la quartation en ajoutant de la feuille d'argent pur, de sorte que le rapport argent/or se situe dans les limites de 2:1-3:1, puis on recouvre l'échantillon avec une quantité supplémentaire de 30 g de plomb poudre, et l'on scorifie le tout à environ 1 000°C. On coupelle le bouton de plomb ainsi formé, pour obtenir une perle de métal précieux; on ajoute approximativement 20 mL d'acide nitrique à 25 % vol/vol, on décante le produit, et on le traite de nouveau avec de l'acide nitrique à 50 % vol/vol, pour assurer une séparation complète de l'argent et de l'or. On lave plusieurs fois le résidu aurifère avec de l'eau distillée chaude, on le recuit et on le pèse. On indique ensuite le titre de l'or; les résultats obtenus avec les échantillons en double doivent donner le titre avec une précision de 0,1.

À titre d'épreuve, on fait une analyse en utilisant de l'argent et de l'or très purs dans les mêmes proportions de poids que dans l'échantillon, conformément au procédé ci-dessus, pour chaque groupe d'échantillons en double. On apporte aux résultats obtenus pour l'échantillon une correction qui compense toute perte d'or notée lors de l'analyse de vérification.

Si l'on doit connaître la teneur en argent du lingot d'or, on prend un échantillon séparé de 500 mg; on ne doit pas le soumettre à la quartation. On le transporte dans une scorificatoire, on le recouvre de 60 g de plomb poudre, et on le scorifie. On coupelle le bouton de plomb obtenu, et l'on pèse la perle de métal précieux. On détermine le poids d'argent en soustrayant le poids corrigé d'or obtenu plus haut, du poids total de la perle de métal précieux, et l'on indique le titre de l'argent.

Autrement, on peut titrer dans le lingot à la fois l'or et l'argent, en employant un échantillon unique. Ce procédé convient principalement aux analyses courantes de vérification.

L'or dans les galons d'uniformes militaires

On enlève à la main le cordon très fin qui retient le galon. On pèse en double des fragments représentatifs de ce dernier, puis on suit le procédé décrit plus haut d'analyse du lingot d'or, en effectuant aussi la quartation de l'argent, comme recommandé. On ne fait pas d'analyse de vérification.

Analyse des solutions

Les deux principaux procédés pyrognostiques employés pour l'analyse de solutions contenant de grandes quantités d'or et d'argent (g/L) sont ceux de la plaque à godets en plomb, et d'évaporation de la litharge. La seconde méthode

est plus fiable et exacte, et convient à toute solution, quels que soient sa quantité et son caractère. La méthode d'évaporation dans le plateau à godets est plus pratique, et demande moins de temps de la part de l'analyste. On emploie cette méthode pour les solutions concentrées et neutres contenant uniquement des sels de métaux précieux, lorsqu'une portion d'environ 50 mL suffit pour l'analyse. On donne plus loin la marche à suivre des deux méthodes.

Évaporation dans la plaque à godets en plomb

On installe la plaque à godets sur une plaque chauffante, on ajoute au moyen d'une pipette jusqu'à 50 mL de solution, qu'on laisse évaporer et sécher à température modérée, pour empêcher des projections. On retire le plateau de la plaque chauffante, on laisse refroidir puis on rassemble le produit en une masse compacte, et on le coupelle à environ 900°C, pour obtenir une perle de métal précieux. Référez-vous au procédé classique d'analyse donné à la page 11, (traitement de la perle). Indiquez le résultat en g/L.

Évaporation de la litharge

On n'utilise pas dans ce procédé d'évaporation le fondant prémélangé, étant donné que pendant l'évaporation, le carbonate de soude et le verre à borax se combinent avec la solution en formant un aggloméré dur. Il est alors très difficile de dégager proprement le résidu de la capsule en porcelaine pour préparer le mélange, avant d'effectuer la fusion dans un creuset.

On transvase une portion de la solution échantillonnée dans une capsule d'évaporation contenant 90 g de litharge. On laisse évaporer le mélange au-dessus de la plaque chauffante, à température modérée pour éviter des projections. Lorsqu'il est sec, on racle le résidu à l'aide d'une spatule, on le répand au moyen d'une brosse sur une feuille, on ajoute Na_2CO_3 (36 g), $Na_2B_4O_7$ (18 g), SiO_2 (20 g) et de la farine (3 g). On mélange parfaitement le produit, puis on transfère le mélange dans un creuset de 30 g, et on le fond à la température de 1 000°C pendant 1 heure, de façon à obtenir un bouton de plomb. Référez-vous au procédé classique décrit à la page 11, à propos du traitement ultérieur du bouton de plomb pour le dosage de l'or et de l'argent.

Autre procédé

L'analyste peut aussi doser l'or et l'argent dans des solutions contenant des quantités d'or et d'argent de l'ordre du milligramme par absorption atomique, au lieu du procédé gravimétrique courant. Une fois que l'on a obtenu le bouton de plomb par la méthode d'évaporation de la litharge mentionnée plus haut, on doit consulter à la page 17 les procédés de dosage de l'or et de l'argent par absorption atomique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Beamish, F.E. *The Analytical Chemistry of the Noble Metals*; 1ère éd.; Toronto, Pergamon; 1966.

2. Bugbee, E.E. *A Texbook of Fire Assaying*; 2e éd.; New York, Wiley; 1933.

3. Dillon, V.S. *Assay Practice on the Witwatersand*; Cape Times; South Africa; 1955.

4. Shepard, O.C. et Dietrich, W.F. *Fire Assaying*; 1ère éd.; New York, McGraw-Hill; 1940.

MÉTHODE SIMPLIFIÉE D'ANALYSE PYROGNOSTIQUE ET D'ABSORPTION ATOMIQUE DE DOSAGE DE L'OR ET DE L'ARGENT

Pour le dosage de l'or et de l'argent, on fait appel à un procédé simplifié dans lequel l'extraction pyrognostique classique est complétée par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) (1). On scorifie le bouton de plomb destiné à l'analyse jusqu'à environ 3 g, on le soumet à la séparation dans l'acide nitrique, et on filtre la solution obtenue. On dose l'argent du filtrat par la méthode SAA, on dissout ensuite le résidu dans de l'eau régale, puis on dose l'or par la même méthode.

Cette méthode permet d'éliminer les longues étapes du procédé classique, comme la quartation, la coupellation, la séparation, l'élimination des particules indésirables de la perle, et la pesée de celle-ci; on réduit donc la possibilité d'erreurs et de pertes causées par les manipulations. Par conséquent, l'application de cette méthode à des échantillons de faible teneur en or ou en argent devrait donner des résultats plus exacts et précis que la méthode gravimétrique.

INTERFÉRENCES

Certaines impuretés métalliques sont éliminées par calcination (grillage) avant la fusion dans un creuset. Les métaux tels que le cuivre, le nickel, le fer, qui pourraient gêner l'analyse finale par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) sont éliminés pendant l'étape de fusion dans un creuset et de scorification. On traite de ce sujet dans le paragraphe "traitement préliminaire des échantillons" à la page 6 et "procédés détaillés" à la page 8.

APPAREIL

- Spectrophotomètre d'absorption atomique

RÉACTIFS

- Solutions normales d'argent et d'or. Toutes deux dans les concentrations suivantes: 100 µg/mL, 10 µg/mL, 20 µg/mL. Préparez comme décrit à la page 4.
- Eau régale. Mélangez 3 portions d'acide chlorhydrique concentré à 1 portion d'acide nitrique concentré; préparez fraîchement au besoin.
- Solution de sulfate de cadmium et de cuivre (2). Dissolvez 98 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ et 57 g de $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ dans 500 mL d'acide chlorhydrique concentré et 300 mL d'eau distillée; diluez la solution obtenue jusqu'à 1 litre avec de l'eau distillée.
- Diéthylènetriamine, qualité technique.
- Solution d'acétate de plomb. 5 % poids/vol dans de l'eau distillée.
- Zinc métallique en poudre. Exempt d'or et d'argent.

PRÉPARATION DES COURBES D'ÉTALONNAGE POUR LA SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

Courbe de l'argent

Dans le cas d'échantillons contenant des quantités d'argent de l'ordre du milligramme

Dans une série de béchers de 250 mL contenant 3 g de plomb poudre, on ajoute au moyen d'une burette 1, 3, 6 et 9 mL de la solution normale d'argent à 100 µg/mL. On ajoute 25 mL d'acide nitrique à 25 % vol/vol, on recouvre et on chauffe pour dissoudre le plomb. On laisse refroidir, on rince le couvercle avec de l'acide nitrique à 5 % vol/vol, et pendant l'agitation, on ajoute lentement 2-3 mL de diéthylènetriamine dans chaque solution, de façon à complexer l'argent et le plomb (3). On ajoute 10 mL d'acide nitrique concentré, on transvase chaque solution dans une fiole jaugée de 200 mL, et on dilue avec de l'eau pour compléter au trait. On obtient de cette façon une courbe d'étalonnage linéaire dans la gamme des concentrations d'argent 0,5-4,5 µg/mL.

On mesure l'absorbance des solutions par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à 328,1 nm dans une flamme oxydante air-acétylène.

Échantillons contenant des quantités d'argent de l'ordre du microgramme

De la même manière, on prélève des portions de 1, 4, 5 et 7 mL dans la solution normale d'argent à 10 µg/mL, on suit le procédé mentionné plus haut, puis on dilue jusqu'à 100 mL. On obtient ainsi une courbe d'étalonnage linéaire dans la gamme de concentrations d'argent 0,1-0,7 µg/mL.

Courbe de l'or

Matrice de sulfate de cadmium et de cuivre

Dans une série de fioles jaugées de 100 mL, on ajoute 20 mL d'une solution de sulfate de cadmium et de cuivre, et 50 mg de chlorure de sodium; puis avec une burette, on ajoute 2, 6, 12 et 15 mL de la solution normale d'or à 20 µg/mL, et on dilue jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une courbe d'étalonnage linéaire dans la gamme de concentrations d'or 0,4-3 µg/mL.

On mesure l'absorbance de la solution par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à 242,8 nm avec une flamme oxydante air-acétylène.

Matrice d'eau régale

On verse 10 mL d'eau régale dans une série de fioles jaugées de 200 mL, puis avec une burette, on ajoute 1, 3, 5 et 7 mL de la solution normale d'or à 100 µg/mL, et on dilue pour compléter au trait, avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une courbe d'étalonnage linéaire dans la gamme des concentrations d'or 0,5-3,5 µg/mL.

On mesure l'absorbance de la solution par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à 242,8 nm, avec une flamme oxydante air-acétylène.

PROCÉDÉ

On soumet si nécessaire l'échantillon à un traitement préliminaire, et on effectue la fusion dans un creuset comme décrit à la page 2, de façon à obtenir un bouton de plomb.

On place le bouton de plomb dans une scorificatoire, et on le chauffe à la température d'environ 1 000°C, jusqu'à ce que le laitier recouvre le plomb fondu. On verse le mélange en fusion dans un moule conique en acier, on le laisse refroidir, puis on sépare le bouton du laitier en donnant des coups légers avec un marteau. On augmente le poids du bouton jusqu'à environ 35 g en ajoutant du plomb poudre, puis on répète la scorification pour obtenir un bouton de plomb d'environ 3 g aux fins d'analyse (remarques 1 et 2).

Dosage de l'argent

On détache du bouton le laitier adhérant à celui-ci, puis on le coupe en morceaux avec une paire de cisailles, et on le transporte dans un bécher de 250 mL. On ajoute 30 mL d'acide nitrique à 25 % vol/vol, on recouvre et on chauffe l'ensemble pendant environ 5 minutes pour dissoudre tout le plomb. On retire le bécher de la plaque chauffante, on rince le couvercle avec de l'acide nitrique à 5 % vol/vol, puis on ajoute avec beaucoup de précautions, et en agitant constamment, 2 à 3 mL de diéthylènetriamine pour complexer les composés d'argent et de plomb (remarque 3). On ajoute 10 mL d'acide nitrique concentré pour acidifier la solution échantillonnée, puis on lave les parois du bécher avec de l'eau distillée. On filtre le produit par décantation à travers un papier filtre Whatman n° 40 (9 cm) contenant un peu de pâte à papier, dans une fiole jaugée de 200 mL. On lave soigneusement le bécher et le papier filtre avec de l'eau distillée et chaude, puis on dilue le filtrat pour compléter au trait avec de l'eau distillée. On met de côté le bécher et le papier filtre contenant l'or.

Mesurer l'absorbance de la solution obtenue, par le procédé de spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), dans les mêmes conditions que celles utilisées pour établir la courbe d'étalonnage en milligrammes. Si la solution échantillonnée dépasse la gamme de concentrations de cette courbe, on prélève une portion appropriée de cette solution, que l'on dilue pour compléter au trait avec une solution d'acide nitrique à 5 % vol/vol.

Lorsque la portion d'échantillon contient des quantités d'argent de l'ordre du microgramme, on filtre la solution échantillonnée dans une fiole jaugée de 100 mL au lieu de celle de 200 mL décrite plus haut. On mesure l'absorbance de la solution par le procédé de spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) en utilisant la courbe d'étalonnage en microgrammes. On détermine la teneur en argent de l'échantillon avec la courbe d'étalonnage appropriée.

Dosage de l'or

Lorsque la portion échantillonnée contient moins de 0,1 mg d'or (Remarque 4)

On effectue la filtration de la solution d'échantillon comme décrit plus haut, puis on transvase le papier filtre dans le bécher initial. On ajoute 15 mL d'eau régale, on recouvre et l'on chauffe lentement jusqu'à ce que le papier se désintègre en donnant une fine pâte; ceci permet de dissoudre entièrement l'or total. On enlève le couvercle, on le rince avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 % vol/vol, puis on dilue la solution d'or avec un volume égal d'eau, et l'on effectue la filtration à travers un papier filtre Whatman n° 31 (9 cm), dans un bécher de 400 mL. On rince le bécher initial et le papier filtre plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique à 5 % vol/vol. On ajoute 50 mg de chlorure de sodium à la solution, puis on laisse évaporer lentement jusqu'à dessication presque complète. On ne chauffe pas fortement la solution, et on ne cuit pas l'échantillon jusqu'à ce qu'il soit sec, autrement de l'or métallique pourrait apparaître. On ajoute 10 mL d'acide chlorhydrique concentré aux sels, puis on laisse évaporer de nouveau la solution presque totalement pour éliminer la majeure partie de l'acide nitrique. Le traitement à l'acide chlorhydrique suivi de l'évaporation est répété deux fois.

On laisse refroidir l'échantillon, et on ajoute 5 mL d'une solution de sulfate de cadmium et de cuivre pour éviter toute influence des petites quantités de plomb qu'aurait pu retenir l'or après la séparation du bouton de plomb. On transvase la solution dans une fiole jaugée de 25 mL, et l'on dilue pour compléter au trait avec de l'eau distillée.

On mesure l'absorbance de la solution obtenue par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) en faisant appel aux mêmes conditions que pour la courbe d'étalonnage du cadmium et du cuivre. On dose l'or que contient l'échantillon, au moyen de la courbe d'étalonnage.

Lorsque la portion échantillonnée contient 0,1 mg d'or ou davantage (remarque 4)

Après avoir traité le résidu d'or avec 15 mL d'eau régale comme décrit ci-dessus, on filtre la solution obtenue de l'échantillon à travers un papier filtre Whatman n° 31, dans une fiole jaugée de 200 mL au lieu d'un bécher de 400 mL. On rince le papier filtre et le bécher plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique chaud à 5 % vol/vol, puis on dilue l'échantillon pour compléter au trait avec de l'eau distillée.

On mesure l'absorbance de la solution obtenue par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) et l'on dose l'or que contient l'échantillon d'après la courbe d'étalonnage de l'eau régale.

Remarques

1. Dans l'analyse courante de contrôle, où la composition minéralogique des échantillons ne varie pas de façon significative, on peut stabiliser le poids du bouton de plomb à 25-35 g, ce qui évite le besoin d'effectuer une seconde scorification. Au CANMET, on utilise la scorificatoire d'argile de type Denver, de 7,5 cm de diamètre, qui réduit un bouton de plomb de 35 g à 2-3 g en une seule scorification. Dans le cas de boutons pesant moins de 35 g, on compense la différence de poids en ajoutant du plomb poudre.

2. Pendant l'analyse de boutons de plomb pesant plus de 3-4 g, on observe la précipitation de sels de plomb en présence de diéthylènetriamine. Il en résulte de faibles teneurs en métal précieux, en raison des phénomènes d'occlusion. Dans les mêmes conditions, on observe aussi un blocage du nébuliseur du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

3. Le traitement de la solution échantillonnée au moyen de diéthylènetriamine représente une modification de la méthode de Greaves (3). Les éléments qui précipitent sous forme d'oxydes hydratés dans ces conditions sont en général ceux qui donnent des précipités dans un milieu légèrement ammoniacal.

4. Lorsque la portion d'échantillon contient 0,1 mg d'or ou davantage, l'analyste peut voir le résidu insoluble d'or obtenu après dissolution du bouton de plomb de 2 à 3 g. Lorsque cette portion d'échantillon contient de l'or à des concentrations faibles au-dessous du milligramme (<0,1), le résidu d'or obtenu est si finement divisé que l'on ne peut distinguer l'or à l'oeil nu.

APPLICATION AUX SOLUTIONS CYANURÉES AVEC LA MÉTHODE DE PRÉCIPITATION AVEC LE ZINC ET LE PLOMB

Dans la méthode de précipitation avec le zinc et le plomb, on précipite l'or et l'argent et on les recueille dans du plomb spongieux. Puis on soumet l'éponge de plomb à la scorification, et l'on dose ultérieurement l'or et l'argent par la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). Cette méthode convient aux portions d'échantillon grandes ou petites, et elle est très souvent employée pour l'analyse des solutions de faible teneur.

On transvase la portion échantillonnée de la solution dans un bécher de 400 mL, on ajoute 100 mL d'eau distillée et 40 mL d'une solution d'acétate de plomb à 5 % vol/vol. On chauffe la solution échantillonnée presque jusqu'à ébullition, on ajoute lentement, en agitant de façon intermittente, 1 g de poudre de zinc, puis on recouvre le tout et l'on continue à chauffer pendant environ 15 minutes pour qu'il y ait réduction complète du plomb. On ajoute lentement, en agitant, 30 mL d'acide chlorhydrique 1:1, on recouvre l'ensemble, et on continue à chauffer pendant quelques minutes pour dissoudre le zinc excédentaire. On laisse refroidir la solution.

On filtre la solution à travers un papier filtre Whatman n° 40, et l'on transporte le plomb sur le papier. On rince le papier filtre et le plomb plusieurs fois avec de l'eau distillée et chaude, puis on les place dans une scorificatoire, et l'on sèche le tout sur une plaque chauffante. On ajoute 35 g de

plomb poudre à l'échantillon, que l'on scorifie pour obtenir un bouton de plomb de 2-3 g. On suit le procédé de la page 17 pour doser l'or et l'argent par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). On indique les résultats en mg/L.

Outre la méthode susmentionnée, on décrit un procédé chimique direct de dosage de l'or uniquement applicable aux solutions cyanurées, à la page 29 du présent manuel.

BIBLIOGRAPHIE

1. Moloughney, P.E. "An Abbreviated Fire-Assay Atomic-Absorption Method for the Determination of Gold and Silver in Ores and Concentrates"; *Talanta* 24:135-137; 1977.

2. Schnepfe, M.M., et al. "Determination of Palladium and Platinum by Atomic Absorption"; *Talanta* 16:591-595; 1969.

3. Greaves, M.C. "Determination of Gold and Silver in Solution by Atomic Absorption Spectroscopy"; *Nature* 199:552-553; 1963.

MÉTHODE COMBINÉE DE DOSAGE PYROGNOSTIQUE ET CHIMIQUE PAR VOIE HUMIDE DU PALLADIUM, DU PLATINE, DE L'OR ET DE L'ARGENT

Cette méthode (1) est une extension de la méthode simplifiée d'analyse pyrognostique et par spectrophotométrie d'absorption atomique, permettant de doser l'or et l'argent des minerais concentrés, et en outre le palladium et le platine (2). Après avoir traité le bouton de plomb de 3 g avec de l'acide nitrique dilué, et séparé la solution du résidu, on a précipité le platine et le palladium contenus dans la solution, en ajoutant du chlorure stanneux, le tellurium servant de collecteur (3). On a combiné le précipité obtenu avec le résidu d'or, on l'a dissous dans de l'eau régale, et titré l'or, le platine et le palladium de la solution par spectrophotométrie d'absorption atomique. On a dosé l'argent de la solution originale par spectrophotométrie d'absorption atomique, avant l'étape de réduction. La figure 2 présente sous forme de diagramme un schéma analytique de dosage de l'argent, de l'or, du palladium et du platine dans un échantillon sous forme de poudre.

INTERFÉRENCES

Référez-vous à la section sur le traitement préalable des échantillons, à la page 6, décrivant les procédés au moyen desquels on élimine certaines interférences métalliques. On évite, dans le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) de l'or, du platine et du palladium l'interaction de plusieurs éléments, en ajoutant une solution tampon de sulfate de cadmium et de cuivre, à la fois dans la solution échantillonnée et la solution d'étalonnage. On n'a observé aucune interférence du platine et du palladium pendant le dosage de l'argent par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

APPAREIL

- Spectrophotomètre d'absorption atomique. Le CANMET utilise actuellement un appareil Techtron du type AA-5, mais tout instrument de sensibilité suffisante pour mesurer la gamme utilisée de concentrations de métaux précieux serait satisfaisant. Il serait particulièrement avantageux de disposer d'un instrument capable d'un ajustement des résultats des dosages du platine par une méthode graphique, la réponse de cet élément étant souvent non linéaire.

RÉACTIFS

- Solution de chlorure stanneux 1 M (2 M HCl). Dissolvez 22,5 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 16 mL d'acide chlorhydrique concentré. Recouvrez, chauffez doucement jusqu'à éclaircissement de la solution, puis diluez jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée. Le chlorure stanneux doit être très pur, et la solution fraîche dans la mesure du possible.

- Poudre de tellurium, qualité réactif.

- Diéthylènetriamine, qualité technique.

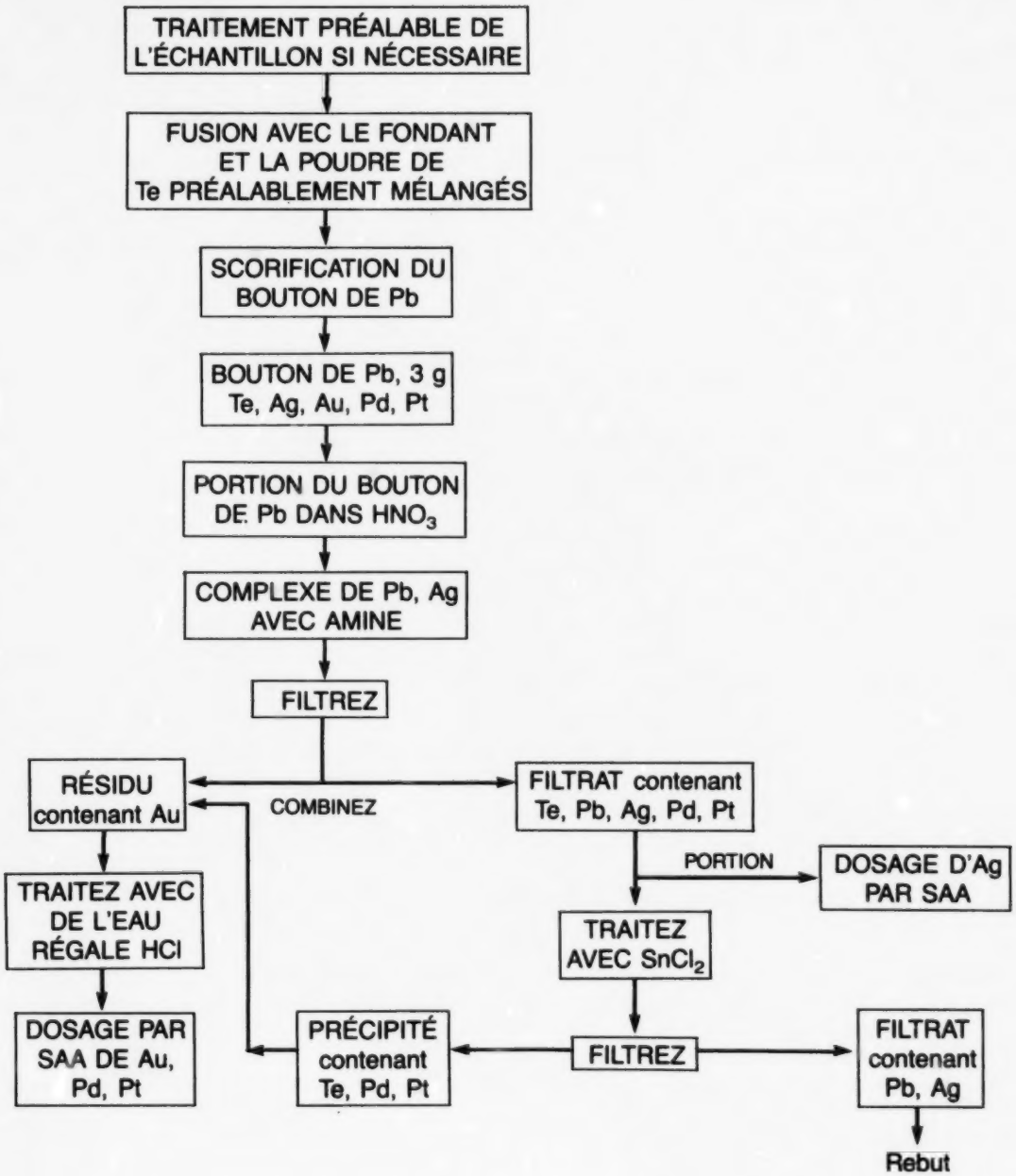

Fig. 2. SCHÉMA DU DOSAGE D'Ag, Au, Pd, Pt.

- Solution mixte de sulfate de cadmium et de cuivre (4). Dissolvez 98 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ et 57 g de $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ dans 500 mL d'acide chlorhydrique concentré et 300 mL d'eau distillée, et diluez jusqu'à 1 litre avec de l'eau distillée.

- Eau régale. Mélangez 3 parties d'acide chlorhydrique concentré avec 1 partie d'acide nitrique concentré; la solution doit être fraîche dans la mesure du possible.

- Fondant pour la fusion dans un creuset. Utilisez les portions recommandées, comme décrit dans la section sur les fondants employés pour l'analyse à la page 8, et ajoutez 15-18 mg de poudre de tellurium.

- Solutions normales d'argent, d'or, de palladium et de platine. Préparez conformément à la description de la page 4.

PRÉPARATION DES COURBES D'ÉTALONNAGE POUR LE SPECTROPHOTOMÈTRE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

Courbes de l'or et de l'argent

Préparez les courbes d'étalonnage linéaires du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) dans les gammes de concentrations de l'argent 0,5-4,5 µg/mL et 0,1-0,7 µg/mL, et la gamme de concentrations de l'or 0,4-3 µg/mL, comme décrit précédemment à la page 16.

Courbe du palladium

Préparez une série de solutions normales de palladium à partir d'une solution-mère de palladium de 20 µg/mL, en suivant le procédé employé pour la préparation des solutions normales d'or décrit à la page 4. On obtient ainsi une courbe d'étalonnage linéaire dans la gamme de concentrations du palladium 0,4-3,0 µg/mL.

Mesurez l'absorbance des solutions par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à 244,8 nm, dans une flamme oxydante d'air et d'acétylène.

Solutions d'étalonnage du platine

Dans une série de fioles jaugées de 100 mL, on ajoute 20 mL d'une solution sulfatée de cuivre et de cadmium, et 50 mg de chlorure de sodium; puis au moyen d'une burette, on ajoute 4, 6, 8, 10 et 12 mL de la solution-mère normale de platine à 20 µg/mL, et l'on dilue jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée. On obtient des solutions d'étalonnage dans la gamme de concentrations 0,8-2,4 µg/mL.

On mesure l'absorbance des solutions d'étalonnage par SAA à 266 nm, dans une flamme oxydante d'air et d'acétylène. La réponse du platine n'étant pas linéaire dans la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), on n'a pas préparé de courbe d'étalonnage.

PROCÉDÉ

Si nécessaire, on soumet l'échantillon à un traitement préliminaire, et l'on effectue la fusion dans un creuset, comme décrit en détail dans l'information préliminaire donnée à la page 2, de façon à obtenir un bouton de plomb.

On transporte le bouton de plomb dans une scorificatoire, et on prépare un bouton de plomb de 3 g pour l'analyse, conformément à la description donnée à la page 24 (remarques 1 et 2).

Dosage de l'argent

Nettoyez le bouton des scories y adhérant, aplatissez-le, puis coupez-le en morceaux avec une paire de cisailles, et transférez-le dans un bécher de 400 mL. Ajoutez 30 mL d'acide nitrique à 25 % vol/vol, recouvrez, et chauffez pendant environ 5 minutes pour dissoudre le plomb. Laissez refroidir l'échantillon, rincez le couvercle avec de l'acide nitrique à 5 % vol/vol et ajoutez soigneusement, en agitant constamment, 5 mL de diéthylènetriamine pour complexer les composés de plomb et d'argent (remarque 3). Ajoutez 10 mL d'acide nitrique concentré pour acidifier la solution échantillonnée, rincez les parois du bécher avec de l'eau distillée, puis filtrez le produit à travers un papier filtre Whatman n° 40 (9 cm) contenant un peu de pâte à papier, dans une fiole jaugée de 200 mL. Rincez à fond le bécher et le papier filtre avec de l'eau distillée chaude, et diluez le filtrat contenant de l'argent, du palladium et du platine, avec de l'eau distillée, de façon à compléter au trait. Gardez le bécher et le papier filtre contenant l'or.

Retirez une portion de 10 mL du filtrat, transvasez-la dans une fiole jaugée propre et sèche de 25 mL, puis mesurez l'absorbance par spectrophotométrie d'absorption atomique à 328,1 nm dans une flamme oxydante d'air et d'acétylène. Pour les quantités mesurables en milligrammes, diluez une portion jusqu'au volume approprié avec de l'acide nitrique à 5 % vol/vol. Dosez l'argent que contient l'échantillon d'après la courbe d'étalonnage.

Dosage de l'or, du palladium et du platine

Transvasez la solution de l'échantillon restant dans une fiole jaugée de 200 mL, dans le bécher initial de 400 mL, recouvrez et chauffez jusqu'à 80°C. Retirez l'échantillon de la plaque chauffante, et ajoutez exactement 15 mL d'une solution de chlorure stanneux, goutte à goutte au moyen d'une burette (2 gouttes par seconde), en agitant constamment pour coprécipiter le platine et le palladium avec le tellurium. Recouvrez, puis laissez coaguler et sédimenter le précipité (pendant environ 1 heure), puis filtrez la solution à travers le papier filtre original contenant l'or. Rincez le papier et le bécher plusieurs fois avec de l'eau distillée et chaude, puis jetez le filtrat contenant le plomb et l'argent. Transportez le papier et le contenu dans le bécher original, rincez les parois avec 15-20 mL d'eau régale fraîchement préparée, recouvrez et laissez chauffez lentement jusqu'à ce que le papier filtre se décompose en une fine pâte, de façon à ce que les métaux précieux soient complètement dissous. Rincez le couvercle avec de l'eau distillée, et diluez la solution de l'échantillon avec un volume égal d'eau, et filtrez à travers un papier filtre Whatman n° 31 dans un bécher de 400 mL. Rincez plusieurs

fois le papier filtre avec de l'acide chlorhydrique chaud à 5 % vol/vol, ajoutez 50 mg de chlorure de sodium dans la solution pour empêcher la formation d'or élémentaire, puis laissez lentement évaporer jusqu'à dessication presque complète. Dissolvez les sels dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, et laissez à nouveau évaporer jusqu'à dessication presque complète, pour éliminer la majeure partie de l'acide nitrique. Répétez deux fois le traitement à l'acide chlorhydrique suivi de l'évaporation.

Laissez refroidir l'échantillon, ajoutez 5 mL d'une solution sulfatée de cadmium et de cuivre, et transvasez le mélange dans une fiole jaugée de 25 mL, puis diluez avec de l'eau distillée pour compléter au trait.

Mesurez par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) l'absorbance de l'or, du palladium et du platine dans la solution obtenue, à 242,8, 244,8 et 266,0 nm respectivement. Dosez l'or et le palladium dans l'échantillon d'après les courbes d'étalonnage de ces produits. Dosez le platine dans l'échantillon, en lisant les valeurs de la solution échantillonnée entre des solutions d'étalonnage contenant du platine à des concentrations légèrement plus élevées et légèrement plus basses. Dans le calcul des concentrations de palladium et de platine, tenez compte de la portion d'échantillon de 10 mL retirée de la fiole jaugée de 200 mL, lors du dosage de l'argent.

Dans le cas de quantités exprimées en milligrammes de l'un ou plusieurs des éléments suivants, or, palladium ou platine, prélevez une partie dans la fiole jaugée de 25 mL, ajoutez une quantité supplémentaire de solution de sulfate de cadmium et de cuivre pour garder une concentration de 20 % vol/vol, et diluez avec de l'eau distillée pour compléter au trait. Dosez les métaux précieux de l'échantillon par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Remarque spéciale

Pendant l'utilisation du procédé susmentionné, il est très important de veiller à ce que le bouton de plomb de 3 g obtenu pour l'analyse ne contienne pas de cuivre. En effet, s'il y avait du cuivre, celui-ci précipiterait avec le tellurium pendant l'étape de réduction du chlorure stanneux. On obtiendrait un précipité très fin qui resterait en suspension, et rendrait l'étape de filtration très difficile.

Remarques

1. Dans l'analyse courante de contrôle, durant laquelle la composition minéralogique des échantillons ne varie pas de façon significative, le poids du bouton de plomb peut être stabilisé à 25-35 g, ce qui élimine le besoin d'effectuer une seconde étape de scorification. Au CANMET, nous utilisons la scorificatoire d'argile de type Denver, de 7,5 cm de diamètre, qui permet de réduire un bouton de plomb de 35 g à 2-3 g en une seule étape. Dans le cas de boutons pesant au-dessous de 35 g, la différence de poids est compensée avec du plomb poudre.

2. Lors de l'analyse de boutons de plomb pesant plus de 3-4 g, des sels de plomb précipitent en présence de diéthylènetriamine. Il en résulte de faibles taux de métaux précieux, par suite de phénomènes d'occlusion. Dans les mêmes conditions, il se produit aussi une obstruction du nébuliseur du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

3. Le traitement de la solution de l'échantillon avec de la diéthylènetriamine représente une modification du procédé Greaves. Les éléments précipitant dans ces conditions sous forme d'oxydes hydratés sont en général ceux qui donnent des précipités dans un milieu légèrement ammoniacal.

APPLICATION AUX ALLIAGES DE MÉTAUX PRÉCIEUX

Alliages dentaires

Ce type d'alliage contient approximativement 80-90 % de métaux précieux au total, l'or étant le principal constituant, suivi de l'argent et du palladium. La teneur en platine est d'environ 1 %.

Procédé

Pesez, en double, environ 100 mg de l'alliage dentaire (sous forme de copeaux), et transportez-les dans une scorificatoire. Ajoutez 15-18 mg de poudre de tellurium, 35 g de plomb poudre, et chauffez dans le four à 1 000°C jusqu'à ce que le laitier fondu recouvre le plomb. Versez le mélange en fusion dans un moule conique en acier, laissez refroidir, puis séparez du contenant, et dégagez le bouton de plomb du laitier en donnant des coups légers avec un marteau. Aplatissez le bouton de plomb, puis coupez-le en morceaux avec des cisailles, et transportez-le dans un bécher de 400 mL afin de doser l'argent, l'or, le palladium et le platine.

Dosage de l'or

L'or étant le principal constituant de l'alliage et pouvant représenter jusqu'à 75 % de celui-ci, il serait plus précis de le doser par la méthode gravimétrique standard, que par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Mettez le bouton de plomb de 3 g obtenu par le procédé ci-dessus dans de l'acide nitrique dilué, puis employez la méthode de dosage de l'argent décrite à la page 23. Veillez à ce que le résidu aurifère obtenu après ce traitement soit transporté en totalité sur le papier filtre; rincez ce papier filtre plusieurs fois avec de l'eau distillée et chaude. Transportez le papier et l'or dans une scorificatoire, laissez sécher, puis ajoutez environ 50 g de plomb poudre pour recouvrir le produit, et soumettez l'emsemble à la scorification pour obtenir un bouton de plomb. Coupellez le bouton, puis nettoyez et pesez la perle d'or ainsi obtenue.

Dosage de l'argent

Prélevez une portion de 10 mL du filtrat de 200 mL obtenu après la séparation susmentionnée de l'or, puis suivez le procédé de la page 23 pour effectuer le dosage de l'argent par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Dosage du palladium et du platine

Suivez le procédé de la page 23 concernant la récupération du platine et du palladium et leur dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) dans le filtrat de 200 mL.

Autres alliages

Le procédé décrit ci-dessus à propos de l'analyse des alliages dentaires conviendrait aussi au dosage du platine ou du palladium ou des deux dans la plupart des balayures et résidus de joaillerie.

Dans le cas d'un alliage contenant de l'or ou de l'argent ou les deux, et aucun autre métal précieux, la méthode d'analyse classique employant la scorification est recommandée. Recouvrez l'échantillon d'alliage de 100 mg avec 50 g de plomb poudre, et scorifiez l'ensemble pour obtenir un bouton de plomb. Suivez les étapes restantes du procédé d'analyse classique indiqué à la page 17, pour doser l'or et l'argent.

BIBLIOGRAPHIE

1. Moloughney, P.E. "A Fire-Assay and Wet Chemical Method for the Determination of Palladium, Platinum, Gold and Silver in Ores and Concentrates"; *Talanta* 27:365-367; 1980.

2. Moloughney, P.E. "An Abbreviated Fire-Assay Atomic-Absorption Method for the Determination of Gold and Silver in Ores and Concentrates"; *Talanta* 24:135-137; 1977.

3. Westland, A.D. et Beamish, F.E. "The Separation and Determination of the Platinum Metals on a Microscale"; *Mikrochim Acta* 625-639; 1957.

4. Schnepfe, M.M. et Grimaldi, F.S. "Determination of Palladium and Platinum by Atomic-Absorption"; *Talanta* 16:591-595; 1969.

DOSAGE DE L'OR DANS LES SOLUTIONS CYANURÉES AU MOYEN DE L'EXTRACTION PAR UN SOLVANT ET DE LA SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

On présente deux procédés de dosage par absorption atomique, de l'or présent dans les solutions cyanurées: l'extraction directe de l'or par la méthylisobutylcétone (MIBK) et l'évaporation d'une solution cyanurée avant l'extraction de l'or par la méthylisobutylcétone (MIBK). Dans le procédé direct (1), on oxyde l'or monovalent de la solution cyanurée jusqu'à l'état trivalent, puis on le concentre au moyen de l'extraction par un solvant, avant le dosage par la méthode d'absorption atomique. Dans le procédé d'évaporation de la solution cyanurée (2), on laisse évaporer un échantillon de cette solution jusqu'à dessiccation, puis on le traite avec de l'eau régale, et on le dilue avec de l'eau pure. On extrait ensuite l'or, puis on le dose par la méthode d'absorption atomique.

Le procédé direct réduit de façon significative le temps requis pour un dosage de l'or, en éliminant les étapes d'évaporation et de digestion de l'échantillon associées à l'autre procédé. Par conséquent, on préfère utiliser le procédé direct pour l'analyse de vérification courante, l'or de la solution échantillonnée pouvant être titré avec une portion d'échantillon d'au plus 60 mL. Dans le cas de solutions stériles exigeant que soit prélevé un échantillon beacoup plus grand, on peut employer le procédé d'évaporation.

EXTRACTION DE L'OR AU MOYEN DE MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE

On a fréquemment utilisé la méthylisobutylcétone pour effectuer une concentration préalable de l'or avant de doser celui-ci par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), lorsque la sensibilité du spectrophotomètre est trop faible pour le dosage du produit dans une solution aqueuse. Bien que ce réactif présente d'excellentes caractéristiques de flamme, certains problèmes sont liés à son utilisation (3,4). Des variations de volume du solvant ont lieu pendant l'extraction, causées par la solubilité de la MIBK en phase aqueuse, et par la solubilité de l'acide ou de l'eau dans la phase MIBK. On peut réduire autant que possible ces variations de volume en employant de la MIBK équilibrée avec de l'acide durant l'extraction de l'or, et des solutions acides équilibrées avec de la MIBK, pour effectuer l'épuration du solvant avant le dosage par absorption atomique.

En outre, lorsqu'on concentre l'or dans la MIBK à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, on extrait aussi des métaux tels que le cuivre, le fer et le zinc, s'ils sont présents dans la solution de l'échantillon. Ces contaminants peuvent fausser les résultats du dosage de l'or par absorption atomique ou causer l'obstruction du nébuliseur, ou les deux. L'épuration de la phase cétone avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique équilibrés à 5 % vol/vol permet d'éliminer efficacement ces contaminants.

APPAREIL

- Spectrophotomètre d'absorption atomique. Au CANMET a été utilisé un modèle Varian AA-6, caractérisé par les paramètres d'utilisation suivants.

Longueur d'onde 242,8 nm
Courant de la lampe 14 mA
Bande passante spectrale 300 microns
Flamme: mélange air-acétylène, réglé de façon à donner une flamme bleue et basse, pendant l'aspiration de la MIBK équilibrée

- Ampoules de décantation. Capacité de 125, 250 et 500 mL.

RÉACTIFS

- Eau régale. Mélangez 3 parties d'acide chlorhydrique concentré avec une partie d'acide nitrique concentré. Préparez une solution fraîche dans la mesure du possible.

- Acide chlorhydrique équilibré à 5 % vol/vol. Mélangez approximativement 150 mL de la solution acide avec environ 15 mL de MIBK, agitez pendant une minute dans une ampoule de décantation, décantez, puis recueillez la phase acide.

- Acide bromhydrique équilibré à 5 % vol/vol. La préparation est la même qu'avec l'acide chlorhydrique.

- MIBK, qualité réactif analytique.

  MIBK équilibrée. Agitez la MIBK avec un volume égal d'acide chlorhydrique à 20 % vol/vol pendant une minute dans une ampoule de décantation, décantez, puis recueillez la phase du solvant.

  Acide bromhydrique, qualité réactif 48 %.

  Eau bromée, solution saturée.

Solution normale d'or

Préparez une solution normale d'or, 100 µg/mL et 5 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 % vol/vol de la façon décrite à la page 4. À partir de cette solution-mère, d'or à 5 µg/mL en diluant une portion de 5 mL et 9,5 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée.

Préparation des solutions d'étalonnage

Préparez une série de solutions d'étalonnage en versant au moyen d'une burette, dans des ampoules de décantation de 125 mL, des quantités appropriées de solution d'or provenant de la solution-mère à 5 µg/mL et couvrant la gamme de concentrations 0-2,0 µg/mL, afin d'obtenir des étalons ayant des concentrations d'or légèrement plus basses que les échantillons. Dans chaque ampoule, on ajoute 5 mL d'eau régale, et l'on dilue jusqu'à environ 40 mL avec de l'eau distillée. Au moyen d'une pipette, on rajoute 10 mL de MIBK équilibrée et l'on agite vigoureusement le mélange pendant 1 minute. On décante, puis on enlève et l'on jette la phase aqueuse. On épure la fraction cétone en agitant pendant quelques secondes le produit avec 1 mL d'acide chlorhydrique équilibré

à 5 % vol/vol, et l'on rejette le résidu aqueux. On transvase la phase MIBK dans une fiole jaugée de 25 mL, on dilue pour compléter au trait avec de la MIBK équilibrée, on bouche la fiole, et on la met de côté. On prépare des solutions d'étalonnage pour chaque série d'échantillons analysées.

PROCÉDÉ

Extraction directe de l'or à partir de solutions cyanurées

Quantités d'or de l'ordre du microgramme

Transvasez jusqu'à 60 mL de la solution cyanurée d'or dans une ampoule de décantation de 125 mL, ajoutez 5 gouttes d'eau bromée et mélangez. En opérant sous une hotte bien ventilée, ajoutez 5 mL d'acide bromhydrique à 48 % et laissez reposer le mélange pendant quelques minutes, pour que se dégage le cyanure d'hydrogène. Au moyen d'une pipette, ajoutez 10 mL de MIBK équilibrée et agitez pendant 1 minute. Décantez, enlevez et jetez la phase aqueuse, et épurez la phase cétone avec 15 mL d'acide bromhydrique équilibré à 5 % vol/vol. Si la phase cétone est colorée, répétez le lavage à l'acide jusqu'à ce que le solvant soit limpide. Enlevez et jetez la phase aqueuse, transvasez la phase MIBK dans une fiole jaugée de 25 mL, et diluez pour compléter au trait avec de la MIBK équlibrée.

Mesurez l'absorbance de la phase cétone en même temps que celle des étalons de référence par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), en employant de la MIBK équilibrée comme blanc de référence. Calculez et indiquez la concentration d'or de la solution cyanurée en µg/mL.

Quantités d'or de l'ordre du milligramme

Pour doser des quantités d'or de l'ordre du milligramme, on prépare une série de solutions d'étalonnage dans la gamme de concentrations 0-10,0 µg/mL, comme décrit ci-dessus, en employant la solution-mère d'or à 100 µg/mL. On extrait l'or des solutions d'étalonnage et de l'échantillon avec deux portions de 10 mL de MIBK équilibrée. Après cette double extraction, on enlève et l'on jette la phase aqueuse. On épure la fraction cétone en agitant le produit pendant quelques secondes avec 15 mL d'acide chlorhydrique équilibré à 5 % vol/vol, et l'on rejette le résidu aqueux. On transvase la phase cétone dans des fioles jaugées de 25 mL, et l'on dilue pour compléter au trait avec de la MIBK équilibrée.

On mesure l'absorbance de la phase cétone en même temps que celle des étalons de référence par SAA, et l'on calcule et indique la concentration d'or de la solution cyanurée en mg/L. Si nécessaire, on tourne légèrement le brûleur pour réduire la sensibilité.

Procédé d'évaporation d'une solution cyanurée d'or (solutions stériles)

Transvasez un volume mesuré (100-200 mL) de la solution cyanurée dans un bécher de 400 mL; dans une hotte bien ventilée, laissez lentement évaporer jusqu'à dessiccation, pour éviter des éclaboussures. Laissez refroidir, rincez les parois du bécher avec 10 à 15 mL d'eau régale, recouvrez et chauffez

lentement pour dissoudre et oxyder l'or jusqu'à l'état trivalent. Laissez refroidir, rincez les parois du bécher avec de l'eau distillée, transvasez le produit dans une ampoule de décantation de 125 mL, et diluez jusqu'à environ 40 mL avec de l'eau distillée.

S'il reste de la matière insoluble après traitement à l'acide de l'échantillon, filtrez le mélange à travers un papier filtre Whatman n° 31 dans l'ampoule de décantation de 125 mL, et rincez le bécher et le papier filtre plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique à 5 % vol/vol.

Effectuez l'extraction de l'or en employant de la MIBK équilibrée, et en suivant le procédé de préparation des solutions d'étalonnage décrit plus haut.

Mesurez l'absorbance de la phase cétone en même temps que celle des solutions d'étalonnage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), en employant de la MIBK équilibrée comme blanc de référence. Calculez et indiquez la concentration d'or de la solution cyanurée en µg/mL.

BIBLIOGRAPHIE

1. Huffman, C., Mensik, J.D. et Riley, L.B. "Determination of Gold in Geologic Materials by Solvent Extraction and Atomic-Absorption Spectrometry"; U.S. Geological Survey, *Circular* 544; 1967.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J. et Ingles, J.C. "*A Manual of Analytical Methods Used by the Canadian Mining Industry: Part 1*"; Canadian Mineral Analysts Association; 1972.

3. Law, S.L. et Green, T.E. "Solvent Extraction in the Presence of Emulsion-Forming Residues - Application to the Atomic-Absorption Determination of Gold in Low Grade Ores"; *Anal Chem* 41:1008-1015; 1969.

4. Strong, B. et Smith, M.R. "Determination of Gold in Copper-Bearing Sulphide Ores and Metallurgical Flotation Products by Atomic-Absorption Spectrometry"; *Talanta* 21:1253-1258; 1974.

ANNEXE

EXACTITUDE ET PRÉCISION

Les tableaux A-1 et A-2 présentés ci-dessous montrent les degrés d'exactitude et de précision obtenus au CANMET pour les deux méthodes analytiques indiquées dans ce manuel, en décrivant leur application à un certain nombre de produits de référence certifiés à l'échelle internationale.

Les deux méthodes d'analyse employées, qui ont fourni au CANMET les résultats présentés aux tableaux A-1 et A-2 sont: la méthode rapide d'analyse pyrognostique et d'analyse par absorption atomique, permettant de doser l'or et l'argent, et une méthode d'analyse pyrognostique et d'analyse chimique par voie humide permettant de doser le radium, le platine, l'or et l'argent. On trouve aux pages 17 et 20 respectivement les détails de ces deux méthodes.

Les résultats du dosage des métaux précieux obtenus pour les deux méthodes manifestent un bon degré de précision intrinsèque et en outre, une bonne concordance vis-à-vis des valeurs considérées comme certifiées ou recommandées pour les produits de référence.

À leur tour, ces valeurs certifiées ont pour origine des valeurs fournies par les analystes et provenant d'un certain nombre de laboratoires indépendants, et représentent collectivement les résultats d'une vaste gamme de méthodes analytiques.

Le minerai de Pt-Pd sud-africain de référence a été préparé par l'Institut national de métallurgie d'Afrique du Sud (National Institute for Metallurgy of South Africa). Les cinq autres produits de référence ont été préparés dans le cadre du projet canadien relatif aux produits de référence certifiés. Les numéros de référence figurant dans les tableaux se rapportent à la publication décrivant les détails de préparation et les propriétés des produits de référence.

Tableau A-1: Application de la méthode d'analyse pyrognostique et de spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à des produits de référence certifiés

Échantillon	Poids d'échantillon, g	Élément	Moyenne observée ppm	Écart type ppm	Écart type relatif %	Valeur certifiée ppm
Minerai d'argent KC-1 (1)	14,58	Ag	1 113	28,9	2,6	1 138
Minerai d'or MA-1 (2)	14,58	Au	17,9	0,32	1,8	17,8
Concentré de flottation	14,58	Ag	5,75	0,24	3,1	5,80
	TC-1 (3)	Au	0,62	0,05	8,6	0,65
Minerai sud-africain (4)	14,58	Ag	0,46	0,03	7,2	0,42
		Au	0,32	0,02	5,2	0,31

Concentration de métaux communs dans les produits de référence sulfureux: KC-1: Pb 6,98 %; Zn 20,3 %; S 28,0 %; PTC-1: Cu 5,16 %; Ni 9,42 %; S 23,5 %; Fe 26,9 %.

**Résultats du CANMET*

Tableau A-2: Application de la méthode d'analyse pyrognostique et d'analyse chimique par voie humide à des produits de référence certifiés

Échantillon	Poids d'échantillon, g	Élément	Moyenne observée ppm*	Écart type ppm	Valeurs certifiées et intervalles de confiance de 95 %	
Concentré magnétique PTA-1 (5)	14,58	Pt	3,20	0,11	3,05	(2,92-3,16)
Concentré de flottation PTC-1 (3)	14,58	Ag	6,0	0,23	5,8	(5,5-6,2)
		Au	0,65	0,05	0,65	(0,55-0,72)
		Pd	12,3	0,29	12,7	(12,0-13,0)
		Pt	2,9	0,17	3,0	(2,8-3,2)
Matte de Cu-Ni PTM-1 (6)	7,29	Ag	68,9	1,42	66,0	(59,0-73,0)
		Au	1,7	0,09	1,8	(1,6-1,9)
		Pd	7,8	0,30	8,1	(7,4-8,8)
		Pt	5,2	0,48	5,8	(5,5-6,2)
Minerai sud-africain[4] Pt-Pd (4)	29,17	Ag	0,47	0,02	0,42	(0,38-0,46)
		Au	0,37	0,03	0,31	(0,30-0,33)
		Pd	1,51	0,03	1,53	(1,50-1,56)
		Pt	3,74	0,10	3,74	(3,70-3,79)

Concentration des métaux communs dans le produit de référence sulfureux PTM-1: Cu 30,24 %; Ni 44,75 %; Fe 1,58 %; S 21,6 %.

**Basé sur 5 dosages en double faits dans les laboratoires du CANMET*

BIBLIOGRAPHIE

1. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Zinc-Lead-Tin-Silver Ore KC-1: Its Preparation and Characterization for use as a Certified Reference Material"; *Bulletin technique* TB 193; Direction des Mines (CANMET); Énergie, Mines et Ressources Canada; 1974.

2. Idem. "Gold Ore, MA-1: Its Characterization and Preparation for use as a Certified Reference Material"; *Rapport technique* MSL 75-29; CANMET; Énergie, Mines et Ressources Canada; 1975.

3. McAdam, R.C., Sutarno, R. et Moloughney, P.E. "Noble-Metals-Bearing Sulphide Concentrate PTC: Its Characterization and Preparation for use as a Standard Reference Material"; *Bulletin technique* TB 176; Direction des Mines (CANMET); Énergie, Mines et Ressources Canada; 1973.

4. Steele, T.W., Levin, S. et Copelowitz, I. "The Preparation and Certification of a Reference Sample of a Precious-Metal Ore"; *Report* 1969; South African National Institute for Metallurgy; 1975.

5. McAdam, R.C. Sutarno, R. et Moloughney, P.E. "Characterization and Preparation of Standard Reference Materials that Contain Noble Metals: (A) PTA (Ores) and (B) PTM (Nickel-Copper Matte)"; *Rapport technique* TB 138; Direction des Mines (CANMET); Énergie, Mines et Ressources; 1971.

6. Idem. "Noble-Metals-Bearing Nickel-Copper Matte PTM: Its Characterization and Preparation for use as a Standard Reference Material"; *Bulletin technique* TB 182; Direction des Mines (CANMET); Énergie, Mines et Ressources Canada; 1973.